



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012137357/15, 31.08.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
31.08.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 31.08.2012

(43) Дата публикации заявки: 10.03.2014 Бюл. № 7

(45) Опубликовано: 10.12.2014 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Threeprom J. et al. Capillary electrophoresis for the simultaneous determination of metals by using ethylenediamine tetraacetic acid as complexing agent and vancomycin as complex selector. Chinese J. Chem. 2006. V. 24. N12. P.1747-1753. Л.К.Неудачина и др. Применение капиллярного зонного электрофореза для определения содержания меди в чае. Химия (см. прод.)

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, Уральский федеральный университет, проректору по инновационной деятельности Кортову С.В.

(72) Автор(ы):

Неудачина Людмила Константиновна (RU),
Ятлук Юрий Григорьевич (RU),
Лебедева Елена Леонидовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)

(54) СПОСОБ СОВМЕСТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ Cu(II), Pb(II), Fe(III) И Bi(III) МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФЕРЕЗА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области аналитической химии и может быть использовано для одновременного определения содержания ионов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III) в различных матрицах. Техническим результатом изобретения является расширение перечня определяемых компонентов, разработка простого, чувствительного и экспрессного способа определения ионов переходных металлов в объектах окружающей среды, отходах промышленных производств, сложноокисных материалах и других объектах методом капиллярного зонного электрофореза. Сущность изобретения: способ совместного определения

ионов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III) методом капиллярного зонного электрофореза включает в себя предварительное комплексообразование компонентов пробы с этилендиаминтетрауксусной кислотой, ввод зоны пробы в немодифицированный кварцевый капилляр, заполненный фосфатным буферным электролитом, после зоны диглицилглицина, разделение компонентов при отрицательной полярности источника напряжения, прямое спектрофотометрическое детектирование при длине волны 260 нм, идентификацию и количественное определение каждого компонента по предварительно построенному

градуировочному графику либо методом стандартных добавок. 4 ил.

(56) (продолжение):

растительного сырья. 2011, N 4. с.161-167. Hazel Dobbie et al. Complex-formation between polypeptides and metals. 3. The reaction between cupric ions and diglycylglycine. Biochem J. Feb 1955; 59(2): 257"264. Baraj B., Martinez M., Sastre A. et al. Simultaneous determination of Cr(II), Fe(III), Cu(II) and Pb(II) as UV-absorbing EDTA complexes by capillary zone electrophoresis. II). Chrom. A. 1995. V.695. N1. P. 103-111. RU 2180959 C2, 27.03.2002. RU 2184973 C1, 10.07.2002

R U 2 5 3 5 0 0 9 C 2

R U 2 5 3 5 0 0 9 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 535 009** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
G01N 27/26 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2012137357/15, 31.08.2012**

(24) Effective date for property rights:
31.08.2012

Priority:

(22) Date of filing: **31.08.2012**

(43) Application published: **10.03.2014** Bull. № 7

(45) Date of publication: **10.12.2014** Bull. № 34

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, ul. Mira, 19, Ural'skij
federal'nyj universitet, prorektoru po innovatsionnoj
dejatel'nosti Kortovu S.V.**

(72) Inventor(s):

**Neudachina Ljudmila Konstantinovna (RU),
Jatluk Jurij Grigor'evich (RU),
Lebedeva Elena Leonidovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Ural'skij
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta
Rossii B.N. El'tsina" (RU)**

(54) **METHOD OF COMBINED DETERMINATION OF Cu(II), Pb(II), Fe(III) AND Bi(III) IONS BY METHOD OF CAPILLARY ZONE ELECTROPHORESIS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the field of analytic chemistry and can be applied for the simultaneous determination of the content of Cu(II), Pb(II), Fe(III) and Bi(III) ions in different matrices. The essence of the invention: a method of the combined determination of Cu(II), Pb(II), Fe(III) and Bi(III) ions by a method of capillary zone electrophoresis includes preliminary complex-formation of the components of a sample with ethylenediaminetetraacetic acid, introduction of the sample zone into a non-modified quartz capillary, filled with a phosphate buffer electrolyte, after a zone of diglycylglycine, separation

of the components at negative polarity of a voltage source, direct spectrophotometric detection at a wavelength of 260 nm, identification and quantitative determination of each component by a preliminarily built calibrating diagram or by a method of standard additives.

EFFECT: extended list of determinable components, development of a simple, sensitive and express method of determining ions of transition metals in environmental objects, wastes of industries, complex oxide materials and other objects by the method of capillary zone electrophoresis.

4 dwg

Изобретение относится к области аналитической химии и может быть использовано для одновременного определения содержания ионов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III) в объектах окружающей среды, продуктах питания, лекарственных препаратах, отходах промышленного производства и других объектах.

5 Метод капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) для определения ионов металлов основан на миграции их комплексов с органическими реагентами под действием электрического поля высокого напряжения. Разделение комплексов в немодифицированном кварцевом капилляре происходит вследствие их различной электрофоретической подвижности. Прямое детектирование частиц, поглощающих
10 излучение в ультрафиолетовой области, осуществляется по увеличению оптической плотности раствора при определенной длине волны.

Известен способ определения ионов Cr(III), Fe(III), Cu(II) и Pb(II) в сточных водах в виде комплексов с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) (Baraj B., Martínez M., Sastre A. et al. Simultaneous determination of Cr(III), Fe(III), Cu(II) and Pb(II) as UV-absorbing
15 EDTA complexes by capillary zone electrophoresis. // J. Chrom. A. 1995. V.695. №1. P.103-111). Способ включает в себя предварительное комплексообразование компонентов пробы с ЭДТА, ввод пробы в капилляр, заполненный ведущим электролитом на основе уксусной кислоты и ацетата натрия (pH 5.5), разделение хелатов Me-ЭДТА при отрицательной полярности источника напряжения и использовании бромида
20 тетрадецилтриметиламмония для обращения направления электроосмотического потока в капилляре и, наконец, прямое спектрофотометрическое детектирование комплексов при длине волны 225 нм.

Недостатком способа является недостаточно высокая селективность разделения компонентов, в частности, Cu-ЭДТА, Pb-ЭДТА и избытка самого
25 комплексообразующего реагента ЭДТА вследствие близости размеров и зарядов образующихся комплексных частиц, а также невысокая чувствительность определения.

Введение в капилляр дополнительных органических реагентов, способных образовывать комплексы с ионами разделяемых металлов, позволяет изменять эффективные размеры и заряды комплексных частиц и таким образом влиять на
30 селективность разделения.

Наиболее близким к предлагаемому способу является способ определения ионов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Fe(III) в виде их этилендиаминтетраацетатных комплексов с использованием ванкомицина в качестве комплекс-селектора (Threeprom J., Som-Aum W., Lin J. - M. Capillary electrophoresis for the simultaneous determination of metals by using
35 ethylenediamine tetraacetic acid as complexing agent and vancomycin as complex selector. // Chinese J. Chem. 2006. V. 24. №12. P.1747-1753). Способ включает в себя предварительное комплексообразование компонентов пробы с ЭДТА, ввод зоны пробы в немодифицированный кварцевый капилляр, заполненный фосфатным буферным электролитом при pH 5.0, после зоны ванкомицина, разделение комплексов Me-ЭДТА
40 при наложении высокого отрицательного напряжения и прямое детектирование их при длине волны 242 нм.

При вводе в капилляр отдельных зон ванкомицина, пробы и этилендиаминтетрауксусной кислоты возможно определение ионов Pb(II), Cu(II) и Fe(III) (Threeprom J., Som-Aum W., Lin J.-M. Determination of Pb(II), Cu(II) and Fe(III) with
45 capillary electrophoresis using ethylenediaminetetraacetic acid as a complexing agent and vancomycin as a complex selector. // Anal. Sci. 2006. V. 22. №9. P.1179-1184).

Недостатком прототипа является необходимость использования ванкомицина - сложного в синтезе макроциклического антибиотика, характеризующегося невысокой

химической устойчивостью, сильно поглощающего в ультрафиолетовой области и склонного к адсорбции на стенках немодифицированного кварцевого капилляра, что требует длительной подготовки капилляра к анализу.

Задачей настоящего изобретения является расширение перечня определяемых компонентов, разработка простого, чувствительного и экспрессного способа
5 определения ионов переходных металлов в объектах окружающей среды, отходах промышленных производств, сложнооксидных материалах и других объектах методом капиллярного зонного электрофореза.

Поставленная задача достигается благодаря тому, что в способе совместного
10 определения ионов тяжелых металлов методом капиллярного зонного электрофореза, включающем предварительное взаимодействие компонентов пробы с первым комплексообразующим реагентом - этилендиаминтетрауксусной кислотой, ввод зоны пробы в немодифицированный кварцевый капилляр, заполненный фосфатным буферным электролитом, после зоны второго комплексообразующего реагента, разделение
15 комплексов при отрицательной полярности источника напряжения и прямое спектрофотометрическое детектирование с последующей идентификацией и количественным определением каждого компонента, в качестве второго комплексообразующего реагента используют диглицилглицин, а детектирование проводят при длине волны 260 нм.

Между совокупностью существенных признаков заявляемого объекта и достигаемым
20 техническим результатом существует причинно-следственная связь. В качестве дополнительного комплексообразующего реагента используется коммерчески доступный препарат диглицилглицин, способный выступать в роли комплекс-селектора при взаимодействии с комплексами Me-ЭДТА (Me=Cu(II), Pb(II), Bi(III), Fe(III)) и
25 способствующий, таким образом, их разделению. Детектирование при длине волны 260 нм способствует селективному определению ионов Cu(II), Pb(II), Bi(III), Fe(III) и повышает чувствительность этого определения.

Предлагаемый способ определения ионов тяжелых металлов осуществляют по следующей методике.

Исследуемую пробу переводят в раствор, который при необходимости нейтрализуют,
30 затем к нему добавляют ЭДТА и фильтруют раствор через целлюлозно-ацетатный фильтр.

После промывки капилляра в него вводят зону диглицилглицина, следом за ней - зону исследуемого раствора пробы, после чего проводят электрофоретическое
35 разделение. Рекомендуется использовать капилляр внутренним диаметром 75 мкм, общей длиной 60 см и эффективной длиной 50 см, ввод диглицилглицина и пробы осуществлять гидродинамически при давлении 30 мбар в течение 5-25 с. Электрофоретический анализ целесообразно проводить при температуре термостатирования капилляра 20°C, напряжении - 20 кВ, используя ведущий электролит,
40 содержащий 100 ммоль/дм фосфата и 0.05 ммоль/дм³ ЦТА-ОН. Время проведения анализа в указанных условиях не превышает 8 минут.

Идентификацию компонентов проводят либо по совпадению времен миграции компонентов в градуировочных смесях и в анализируемой пробе, либо используют
45 метод стандартных добавок, при котором в анализируемую пробу вводят известное количество определяемого компонента, составляющее 100-200% от предполагаемого содержания. Увеличение площади соответствующего пика подтверждает правильность идентификации.

Количественное определение проводят с использованием градуировочного графика,

для построения которого используют растворы, содержащие известные количества ионов металлов. В качестве аналитического сигнала можно использовать как площадь пиков Ме-ЭДТА, так и величину, равную отношению площади пика ко времени миграции соответствующего компонента. В рекомендуемых условиях градуировочные

5 графики линейны в диапазоне концентраций 5-5000 мкмоль/дм³. При анализе проб с большим содержанием ионов металлов требуется предварительное разбавление пробы.

Ниже приведены примеры реализации изобретения.

Пример 1

В соответствии с заявляемым способом был проведен анализ водного раствора с

10 использованием системы капиллярного электрофореза «Капель 105М».

Электрофореграмму пробы записывали в рекомендуемых условиях. На фиг.1 приведена электрофореграмма раствора, содержащего 0.1 ммоль/дм³ ионов Cu(II), Pb(II), Bi(III), Fe(III) и 5 ммоль/дм³ ЭДТА.

Пример 2

Анализировали образец отходов металлургического производства, содержащих оксид меди (II) с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель 105М».

Навеску пробы массой 2-3 г растворяли в царской водке при нагревании. Полученный

20 раствор разбавляли до 250.0 см³ и фильтровали через целлюлозно-ацетатный фильтр с размером пор 0.20 мкм.

Содержание меди в пробе определяли методом стандартных добавок. Электрофореграммы растворов записывали в рекомендуемых условиях. Содержание меди в исходном растворе составило 6.25 г/дм³.

На фиг.2 приведены электрофореграммы растворов образца отходов металлургического производства, содержащих 5 ммоль/дм³ ЭДТА с добавками 1) 0,

25 2) 0.1 ммоль/дм³, 3) 0.2 ммоль/дм³ нитрата меди(II).

Пример 3

Анализировали образец зеленого чая с использованием системы капиллярного

30 электрофореза «Капель 105М».

Навеску листьев чая заваривали в кипящей воде в течение 5 минут, настой фильтровали через целлюлозно-ацетатный фильтр, добавляли к нему раствор ЭДТА и подвергали электрофоретическому анализу (фиг.3). С использованием градуировочных

35 графиков было найдено, что содержание ионов Cu(II), Pb(II) и Fe(III) в настое чая составляет, соответственно, 0.26, 0.07 и 1.68 г/дм³.

На фиг.3 приведена электрофореграмма настоя зеленого чая.

Пример 4

Анализировали сложный оксид предполагаемого состава $\text{Bi}_{12.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34}$ с

40 использованием системы капиллярного электрофореза «Капель 105М».

Навеску образца массой 0.05 г нагревали с 25 см³ раствора гидроксида натрия, затем добавляли концентрированную азотную кислоту до создания сильноокислой среды и полного растворения пробы. Раствор разбавляли до объема 250.0 см³ разбавленным

45 раствором азотной кислоты и фильтровали через целлюлозно-ацетатный фильтр. К раствору пробы добавляли раствор ЭДТА и необходимые количества стандартного раствора нитрата висмута(III). Содержание висмута, определенное методом добавок, составило 0.67 г/дм³.

На фиг.4 приведены электрофореграммы растворов молибдата висмута, допированного кальцием, содержащих 5 ммоль/дм³ ЭДТА с добавками 1) 0, 2) 0.1 ммоль/дм³, 3) 0.2 ммоль/дм³ нитрата висмута(III).

5

Формула изобретения

Способ совместного определения ионов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III) методом капиллярного зонного электрофореза, включающий предварительное взаимодействие компонентов пробы с первым комплексообразующим реагентом -
10 этилендиаминтетрауксусной кислотой, ввод зоны пробы в немодифицированный кварцевый капилляр, заполненный фосфатным буферным электролитом, после зоны второго комплексообразующего реагента, разделение комплексов при отрицательной полярности источника напряжения и прямое спектрофотометрическое детектирование с последующей идентификацией и количественным определением каждого компонента,
15 отличающийся тем, что в качестве второго комплексообразующего реагента используют диглицилглицин, а детектирование проводят при длине волны 260 нм.

20

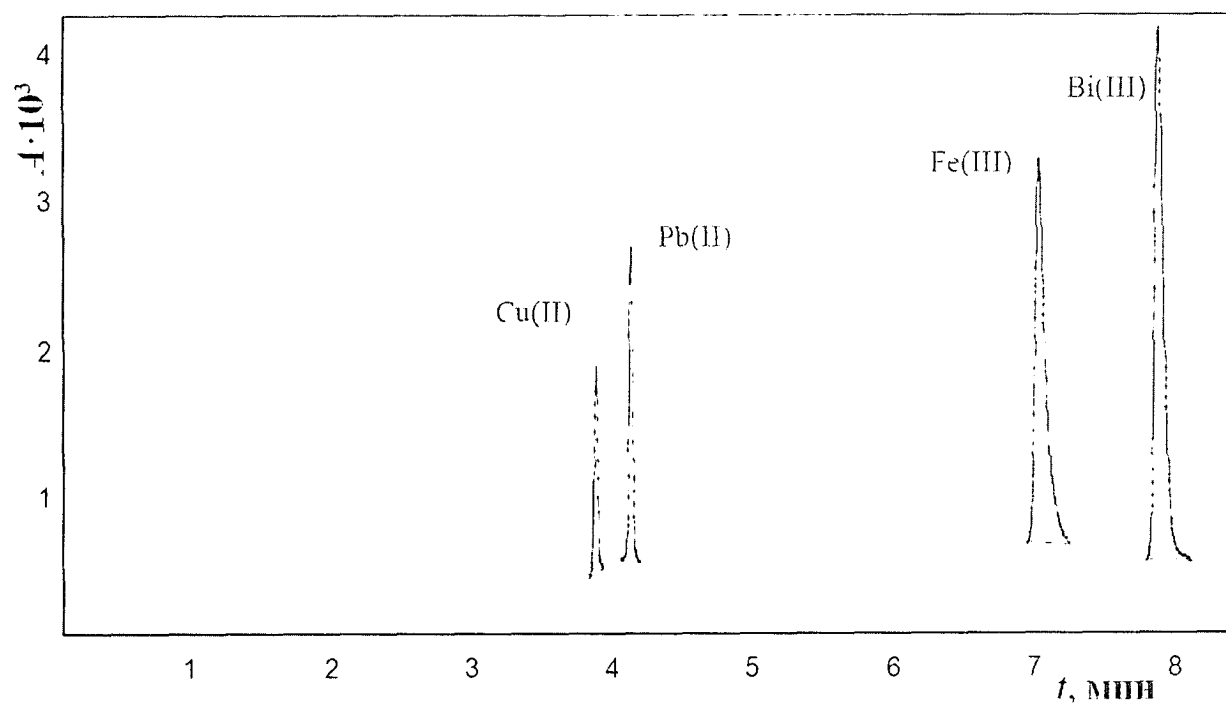
25

30

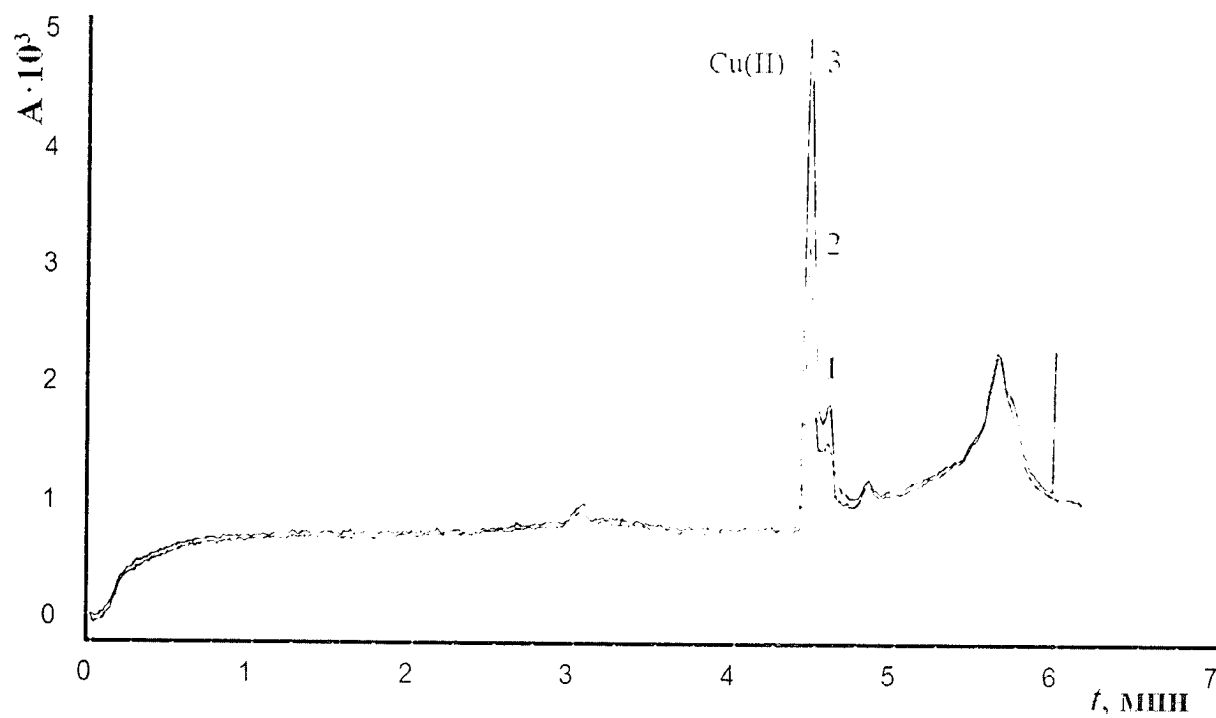
35

40

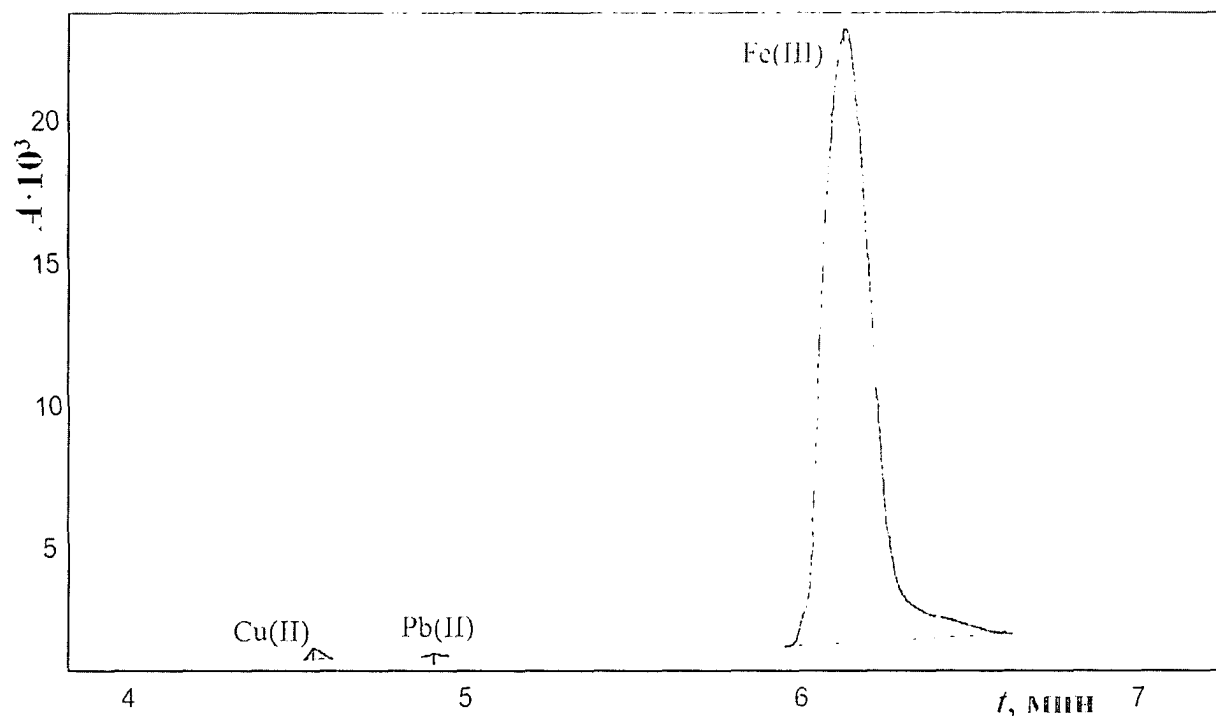
45



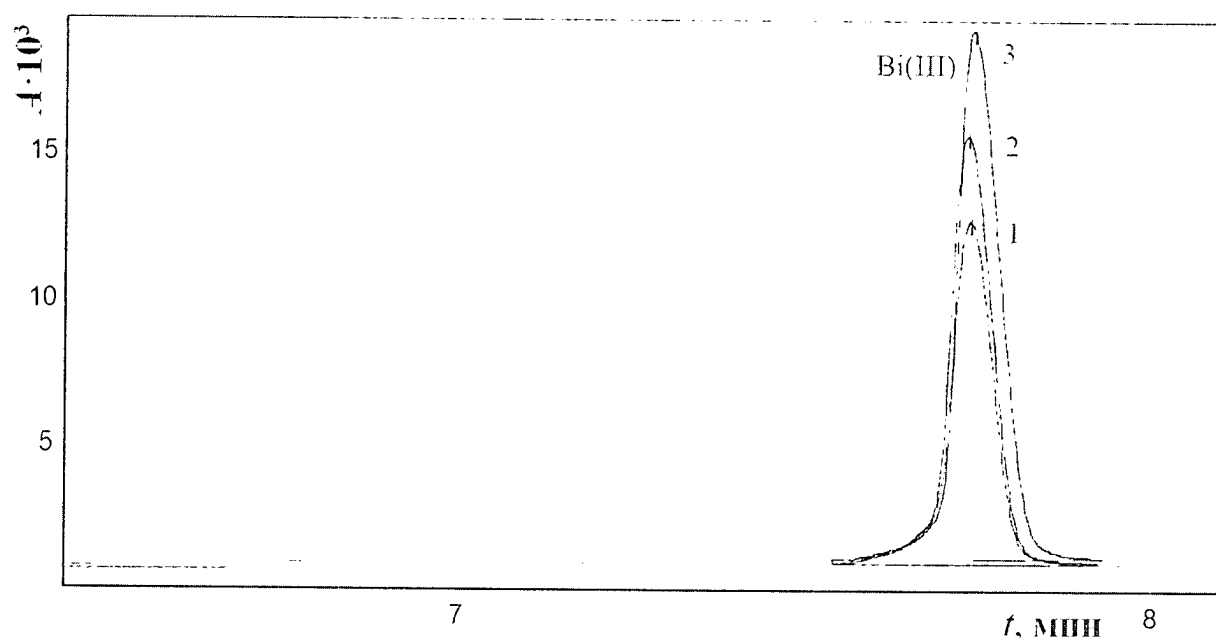
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4